

Влияние фоновых электролитов на каталитические свойства дикатионных ПАВ

Яцкевич Е.И., Габдрахманов Д.Р., Заздравных Д.А., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я.

ИОФХ им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул.акад.Арбузова, 8.

Тел: 8(843)2732293; Факс: 8(843)2732253; E-mail: mirgorod@iopc.ru

Показано, что введение электролитов приводит к частичной нейтрализации поверхностного заряда мицелл дикатионных ПАВ, которое сопровождается уменьшением величины поверхностного потенциала системы, снижением критической концентрации мицеллообразования, увеличением чисел агрегации, а также изменением мицеллярного влияния на гидролитическую устойчивость солюбилизованных эфиров карбоновых кислот.

Введение

Модификация мицеллярных растворов ионных ПАВ добавками фонового электролита может обеспечить направленный контроль величины поверхностного потенциала системы. Это связано с тем, что увеличение концентрации противоионов ПАВ, достигаемое введением электролита, приводит к частичной нейтрализации поверхностного заряда мицелл, что, в свою очередь, снижает дестабилизирующее отталкивание одноименно заряженных головных групп^{1,2}. При этом наблюдается падение абсолютной величины поверхностного потенциала системы, снижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), увеличение чисел агрегации. При определенных концентрациях электролит может индуцировать мицеллярные переходы «сфера»-«цилиндр»³. Все это вызывает изменение мицеллярного влияния на физико-химические свойства и реакционную способность солюбилизованных веществ^{2,4}.

В настоящей работе на примере бромид гексалиден-бис-(диметилцетиламмония) (Гем 6-16) рассмотрено влияние добавок сильного электролита (хлорида калия) на агрегационное поведение и каталитическое действие в гидролитических процессах дикатионных (геминальных). Особенностью геминальных ПАВ является то, что в отличие от мономерных аналогов, эти соединения обладают на порядок более низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ), высокой поверхностной активностью и смачивающим действием, характеризуются широким спектром морфологических структур^{5,6}. Поверхностный потенциал мицелл дикатионных ПАВ выше, чем, у соответствующих мономерных аналогов⁷ так как ковалентное связывание заряженных головных групп позволяет создавать агрегаты с более высокой плотностью заряда.

Результаты и обсуждение

Для определения значений поверхностного потенциала Гем 6-16 в присутствии электролита мы воспользовались принятым подходом, предусматривающим исследование спектральных свойств молекул-зондов, способных встраиваться в межфазный слой и реагировать на изменения его

структуры. В качестве такого зонда выбран п-нитрофенол, значения pK_a которого определяли спектрофотометрически в максимуме полосы поглощения его анионной формы (λ 400 нм, $\epsilon \sim 18000$). По спектрам поглощения п-нитрофенола при различных значениях pH рассчитывали наблюдаемую величину pK_a ($pK_{a,obs}$) с применением уравнения Хендерсона-Хассельбаха (1):

$$pK_{a,obs} = pH + \log \frac{[\text{фенол}]}{[\text{фенолят}]} \quad (1)$$

Изменение значений $pK_{a,obs}$ п-нитрофенола в зависимости от концентрации исследуемых ПАВ приведены на рис.1.

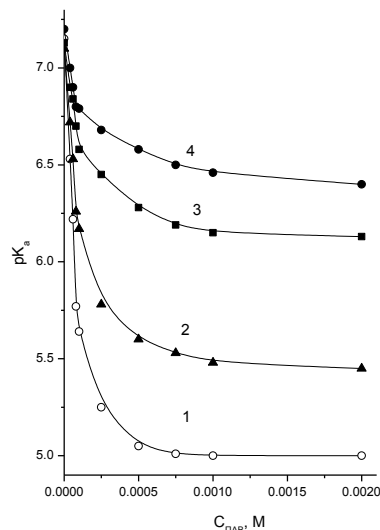


Рис. 1. Изменение pK_a п-нитрофенола в зависимости от концентрации Гем 6-16 без добавок электролита и в присутствии KCl при C_{KCl} 0 (1), 0.001 М (2), 0.01 М (3), 0.1 М (4)

Оценку величины поверхностного потенциала (Ψ), в соответствии с работой⁸, можно проводить по формуле:

$$pK_{a,m} = pK_{a,o} - \frac{F \cdot \Psi}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (2),$$

где $pK_{a,m}$ – pK_a в мицеллярной фазе, (при $C_{ПАВ} \rightarrow \infty$ $K_{obs} = K_{a,m}$); $pK_{a,o}$ – неэлектростатическая

составляющая, определяемая как pK_a в мицеллярных растворах на основе неионных ПАВ (в растворе Тритон-Х-100 pK_a п-нитрофенола 7.6); $F = 96486$ Кл моль⁻¹ – константа Фарадея; $R = 8.314$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ – газовая постоянная.

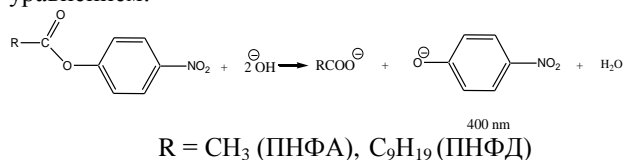
Из полученных данных, приведенных в табл.1, следует, что по мере роста концентрации хлорида калия происходит уменьшение мицеллярного влияния на кислотно-основные свойства п-нитрофенола: значение его $pK_{a,m}$ возрастает и приближается к значению pK_a в воде (7.2). Это отражает тот факт, что введение электролита вызывает частичную нейтрализацию заряда мицелл и приводит к падению поверхностного потенциала. Подобное снижение Ψ при введении сильного электролита наблюдалось ранее на примере бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ)⁹, однако диапазон изменения в случае этого мономерного ПАВ существенно ниже, чем у димерного аналога (133 мВ и 120 мВ при C_{KBr} 0 и 0.01 М, соответственно).

Табл. 1. Влияние добавок электролита на $pK_{a,m}$ п-нитрофенола и на поверхностный потенциал мицелл Гем 6-16

C_{KCl} , М	$pK_{a,m}$	Ψ , мВ
0	5.00	154
0.001	5.45	127
0.01	6.15	91
0.1	6.40	71

Тензиометрическим методом нами определены значения ККМ в растворах Гем 6-16. Показано, что добавка хлорида калия облегчает процесс мицеллообразования: ККМ равно $4.5 \cdot 10^{-5}$, $2.8 \cdot 10^{-5}$, $1.7 \cdot 10^{-5}$ М при C_{KCl} 0, 0.001 и 0.01 М, соответственно.

Мицеллярные растворы Гем 6-16 были использованы нами в качестве реакционной среды для проведения щелочного гидролиза эфиров карбоновых кислот: п-нитрофенилацетата (ПНФА) и п-нитрофенилдеcanoата (ПНФД). Схема реакции в общем виде может быть представлена следующим уравнением:



Каталитический эффект, ожидаемый для этого процесса в растворах катионных ПАВ, связан прежде всего с концентрированием гидроксид-ионов у положительно заряженной межфазной поверхности, что увеличивает вероятность реакционного контакта гидрофильного нуклеофила с субстратом, сольбилизованным мицеллой. Снижение поверхностного потенциала должно уменьшать эффект концентрирования, следовательно, и каталитическое действие мицелл. Представленные

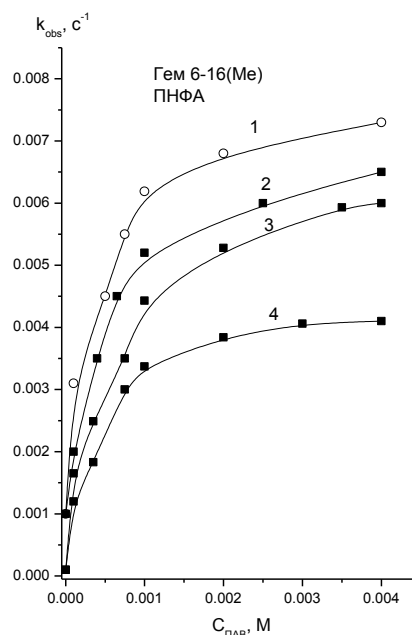


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза ПНФА от концентрации Гем 6-16 (0.001М NaOH, 25°C); при C_{KCl} 0 (1), 0.001М (2), 0.01 М (3), 0.1 М (4)

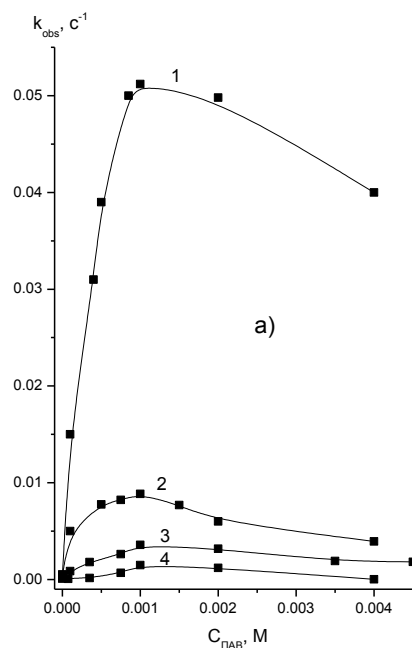


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза ПНФД от концентрации Гем 6-16 (0.001М NaOH, 25°C); при C_{KCl} 0 (1), 0.001 М (2), 0.01 М (3) 0.1 М (4)

на рис. 3 и 4 изменения значений наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза (0.001 М NaOH) ПНФА и ПНФД в зависимости от концентрации Гем 6-16 свидетельствуют о падении каталитического эффекта системы при введении в нее хлорида калия. ПНФД оказывается более чувствительным к введению электролита по сравнению с ПНФА. Так, без хлорида калия наибольшее ускорение гидролиза ПНФД достигается при $C_{Гем\ 6-16} \sim 0.001$ М и составляет 120 раз; введение

0.1 М KCl практически полностью подавляет каталитический эффект. В случае ПНФА изменения мицеллярного каталитического эффекта не столь драматичны: он колеблется от 6 до 3 раз при изменении концентрации KCl от 0 до 0.1 М. Различие в поведении может быть объяснено с учетом гидрофобности этих субстратов, следовательно, с учетом характера их локализации в мицеллярном растворе. Более гидрофильный ПНФА распределяется между объемной фазой и мицеллой, тогда как ПНФД локализуется в мицелле. В соответствии с псевдофазной моделью мицеллярного катализа наблюдаемая константа скорости является аддитивной величиной, отражающей протекание процесса в обеих фазах. Уменьшение поверхностного потенциала при введении электролита приводит к уменьшению способности мицеллы концентрировать нуклеофил у ее поверхности, что снижает константу скорости в мицеллярной фазе, то есть сильно влияет на скорость гидролиза гидрофобного субстрата. Для ПНФА, часть которого реагирует в объемной водной фазе, снижение потенциала менее значимо.

На основании полученных экспериментальных данных для ПНФД нами выведено уравнение, связывающее максимальные значения наблюдаемых констант скорости гидролиза (при $C_{Гем\ 6-16}$ 0.001М) и величины поверхностного потенциала.

$$\lg k_{obs} = -4.1 + 0.017 \Psi \quad (n=4, r=0.98)$$

Таким образом, на примере Гем 6-16 прослежено влияние сильного электролита на агрегационное поведение и каталитические свойства дикаationных ПАВ. Из полученных данных видно, что Гем 6-16 обладает высоким каталитическим действием в процессах расщепления эфиров карбоновых кислот, проявляющимся при более низких концентрациях, чем у мономерных аналогов. Введение в раствор Гем 6-16 сильного электролита приводит к существенному снижению поверхностного потенциала и уменьшению мицеллярного каталитического эффекта. Понимание роли электролита с одной стороны позволит направленно управлять скоростью химических процессов в растворах дикаationных ПАВ, с другой - реально оценивать мицеллярный каталитический эффект в средах с неучтенным количеством солевых добавок, при высокой концентрации буферных компонентов или фоновых электролитов.

Экспериментальная часть

Гем 6-16 получен при взаимодействии N,N'-тетразамещенного гексаметилендиамина с цетилбромидом по методике¹⁰. Поверхностные свойства изучали методом отрыва кольца на тензиометре Du Nouy фирмы "Kruss" при температуре 25°C.

Кислотно-основные свойства *n*-нитрофенола исследовали путем измерения оптического поглощения его ионизированной формы при

различных значениях pH. Спектры регистрировали на спектрофотометре Specord UV-VIS в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя (L) 1 см в интервале от 250 до 600 нм. Коэффициент экстинкции (ϵ) фенолятной формы определяли из значения оптической плотности (D), измеренной при длине волны, соответствующей максимуму поглощения при pH > 10. Концентрацию *n*-нитрофенолят-иона (C_{PhO^-}) при заданном pH определяли из соотношения $D = \epsilon \cdot L \cdot C_{PhO^-}$. Использованы усредненные результаты трех-пяти измерений, сделанных при различных pH.

Кинетику реакций изучали спектрофотометрическим методом на приборе Specord UV-Vis при 25°C в условиях псевдопервого порядка реакции. Для достижения требуемых значений pH использовали буферные растворы на основе тетрабората натрия. За ходом процесса следили по изменению оптической плотности при длине волны 400 нм (образование *n*-нитрофенолят-аниона). Начальная концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-5}$ М, степень превращения - более 90%. Наблюдаемые константы скорости (k_{obs}) определяли из зависимости $\lg(D_{\infty} - D_t) = -0.434 k_{obs} \tau + \text{const}$, где D_t и D_{∞} - оптическая плотность растворов в момент времени τ и после завершения реакции. Значения k_{obs} рассчитывали с привлечением метода наименьших квадратов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00778-а).

Библиографический список

- 1 Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. *Коллоидные поверхностно-активные вещества*. М.: Мир. **1966**. 319 с.
- 2 Захарова Л.Я., Кудрявцев Д.Б., Кудрявцева Л.А., Зуев Ю.Ф., Захарченко Н.Л., Вылегжанина Н.Н., Идиятуллин З.Ш., Федотов В.Д. *Журнал общей химии*. **2002**. Т.72. С.458.
- 3 Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова Думка, **1987**. 208 с.
- 4 Захарова Л.Я., Кудрявцев Д.Б., Валеева Ф.Г., Кудрявцева Л.А. *Журнал общей химии*. **2002**. Т.72. С. 1296.
- 5 Menger F.M., Keiper J.S. *Angeante Chemie*. **2000**. Vol. 112. P. 1980.
- 6 Hait S.K., Moulik S.P. *Carrent science*. **2002**. Vol. 82. P.1101.
- 7 Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Вылегжанина Н.Н., Идиятуллин Б.З., Зуев Ю.Ф. *Известия АН. Серия химическая*. **2010**. С. 768.
- 8 Мчедлов-Петросян Н.О. *Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах*. Харьков, Изд. Харьковского национального университета им. В.Н.Каразина, **2004**, 326 с.
- 9 Миргородская А.Б., Богданова Л.Р., Кудрявцева Л.А., Лукашенко С.С., Коновалов А.И. *Журнал общей химии*. **2008**. Т.78. С.179.
- 10 Sekhon B.S. *Resonance*. **2004**. P.42.